



Etude de pièces anciennes par analyse PIXE. Comparaison avec d'autres techniques

J.P. Frontier, I. Brissaud, Katherine Gruel, Monique Rousset, A.
Tarrats-Saugnac

► To cite this version:

J.P. Frontier, I. Brissaud, Katherine Gruel, Monique Rousset, A. Tarrats-Saugnac. Etude de pièces anciennes par analyse PIXE. Comparaison avec d'autres techniques. *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23 (5), pp.955-961. 10.1051/rphysap:01988002305095500 . jpa-00245898

HAL Id: jpa-00245898

<https://hal.science/jpa-00245898>

Submitted on 1 Jan 1988

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

06.60 — 07.80 — 07.85

Etude de pièces anciennes par analyse PIXE. Comparaison avec d'autres techniques

J. P. Frontier ⁽¹⁾, I. Brissaud ⁽²⁾, K. Gruel ⁽³⁾, M. Rousset ⁽⁴⁾ et A. Tarrats-Saugnac ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, C.E.N. Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

⁽²⁾ Institut de Physique Nucléaire, BP 1, 91406 Orsay Cedex, France

⁽³⁾ E. R. 314 du CNRS, Laboratoire d'archéologie, Ecole Normale Supérieure, 45 rue d'Ulm, 75005 Paris, France

⁽⁴⁾ Laboratoire P. Süe (*), C.E.N. Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

⁽⁵⁾ Ecole Centrale de Paris, 92290 Chatenay Malabry, France

(Reçu le 10 août 1987, révisé le 4 janvier 1988, accepté le 26 janvier 1988)

Résumé. — Des pièces de monnaie anciennes de trois espèces différentes (gauloises, romaines, hammadites) ont été analysées par émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE). Des études par microsonde électronique et activation par neutrons lents et rapides ont permis une comparaison des diverses techniques pour préciser les informations et compléter les résultats expérimentaux. Dans cet article nous présentons les conclusions d'intérêt archéologique qui peuvent être extraites de ces différentes applications de la physique.

Abstract. — Three kinds of old Gallic, Roman and Hammadit coins have been studied by PIXE technique. Investigations by other methods of analyses (electron microprobe, slow and fast neutron activation) were conducted for different coins too. This allows a comparison between the experimental results and shows the complementarity of these methods. This paper emphasizes the important contribution of Physics to Archeological studies.

1. Introduction.

Les monnaies fournissent à l'historien qui s'y intéresse une somme considérable d'informations. Unité de compte, d'échange et de thésaurisation, la monnaie est émise par une autorité (le plus souvent politique) qui garantit, en y imposant sa marque, la conformité de sa composition à sa valeur déclarée. Il est donc essentiel pour le numismate de mieux connaître les alliages monétaires afin de voir quelle liberté les monnayeurs ont pris — ou ont toléré — sur l'aloi de ces pièces (teneur en métal précieux), quel degré de reproductibilité ils étaient capables d'atteindre en suivant un cahier des charges très strict (puisqu'il fixe le module, la masse et l'aloi). Les analystes fournissent donc des renseignements précieux pour l'étude des dévaluations, des réévaluations, ou, plus modestement, des dégradations plus ou moins perceptibles du taux d'argent ou d'or. Plus le pouvoir est fort, plus il pourra imposer une

monnaie fiduciaire (c'est-à-dire dont la valeur métallique est inférieure à la valeur d'échange).

D'autre part, la pièce, résultat d'une série complexe d'opérations métallurgiques, témoigne de la plus ou moins grande maîtrise de métallurgistes des temps passés et aussi du soin plus ou moins grand selon les circonstances, qu'ils ont apporté à la fabrication.

Les analyses physico-chimiques peuvent aussi aider à déceler les faux antiques (monnaies saucées, fourrées, ...) ou modernes.

Enfin, l'étude systématique des éléments présents en trace peut mettre en évidence l'apport ponctuel d'un minerai particulier, les variations d'approvisionnement dans une officine ou entre les ateliers, la refonte soudaine de vaisselle à des fins monétaires... Dans le meilleur des cas, à condition d'avoir les références nécessaires sur les mines, elle permet de remonter jusqu'au site d'extraction.

Actuellement, les sciences physiques mettent à la disposition de l'archéologue toute une gamme de techniques d'étude [1] dont la combinaison permet une approche plus fine des objets observés, particu-

(*) Adresse actuelle : CISI Télématique Conseil, C.E.N. Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France.

lièrement difficile car ils sont souvent de composition très hétérogène. Citons par exemple, parmi les plus remarquables, l'activation par neutrons ou par particules chargées [2].

Dans cet article, nous donnons les résultats de plusieurs analyses effectuées avec la méthode PIXE (Particle Induced X-ray Emissions) [3]. Celle-ci a été appliquée jusqu'à présent à l'analyse de la composition d'aérosols ou de tissus biologiques, mais plus rarement d'échantillons géologiques ou métallurgiques. En complément à cette étude nous présentons des observations faites au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une microsonde électronique. Des analyses par activation par neutrons de réacteurs (AAN) ont pu être effectuées sur certains échantillons, ainsi que par activation par neutrons rapides de 14 MeV produits par la réaction nucléaire $D(T, n)^4\text{He}$. Nous confronterons les résultats de l'analyse PIXE avec les informations obtenues à l'aide de ces diverses techniques.

2. Echantillons analysés.

La présente étude a porté sur trois lots de pièces anciennes d'origine différente :

a) des pièces d'un trésor découvert à Qu'ala, capitale du royaume hammadite, au Hodna (Algérie). Ce trésor fut enfoui lors de l'effondrement de ce royaume en 1152. Les pièces, taillées dans des pièces romaines, avaient été refrappées. Le problème archéologique, étudié par Lailly [4], consiste à établir les origines de ces monnaies, la provenance des métaux utilisés, et, plus généralement à mieux cerner l'origine des monnaies circulant en Algérie au 8^e siècle ;

b) des potins (c'est-à-dire de petites monnaies de bronze coulé, de faible valeur), provenant d'un atelier monétaire du site gallo-romain de Villeneuve Saint Germain, en moyenne vallée d'Aisne, fouillé par Debord, qui ont été étudiées par Tarrats [5]. On cherche à déterminer d'une part la composition précise du bronze utilisé et ses variations éventuelles au hasard des coulées et en fonction de l'origine archéologique, et d'autre part les techniques utilisées et la maîtrise qu'en avait l'artisan monnayeur ;

c) des pièces dites « vénètes », frappées en Gaule armoricaine dans la première partie du premier siècle avant J. C. La composition de ces alliages de billon (alliage Ag-Cu-Sn) a été étudiée une première fois par Roussel [6]. Les teneurs mesurées en argent ont permis d'observer les variations d'aloi au cours des différentes émissions de ces monnaies. La mesure des concentrations de certaines traces permet de distinguer les origines géographiques des métaux utilisés, et vient compléter les résultats d'études typologiques.

3. Technique expérimentale.

L'accélérateur Van de Graaff de 2 MV de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires à Saclay [7] fournit un faisceau de protons dont l'énergie a été réglée à 1,8 MV. Ce faisceau, d'une section limitée à environ 1 mm² grâce à une série de collimateurs, vient frapper la surface des pièces fixées dans une enceinte vide (10⁻⁶ Torr), sous un angle d'incidence de 45° (Fig. 1). La mesure du nombre de protons incidents se fait directement sur le porte-échantillons relié à un intégrateur de courant. Les rayons X émis par la cible sont détectés hors de l'enceinte à travers une fenêtre de mylar de 6 µm d'épaisseur, dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau incident. Le détecteur de rayons X est un cristal de silicium dopé au lithium, refroidi à la température de l'azote liquide, d'une surface de 25 mm², d'épaisseur 3 mm, et protégé par une fenêtre de béryllium de 12 µm d'épaisseur. Les signaux, amplifiés avec une constante de temps de 8 µs, pénètrent dans un analyseur d'amplitude multicanaux qui visualise le spectre en énergie des raies X émises par la cible. Enfin un micro-ordinateur Goupil gère le stockage des spectres pour leur traitement ultérieur. La figure 2 montre un spectre typique obtenu à partir d'une pièce vénète. Pour minimiser le bruit de fond à basse énergie et réduire les phénomènes d'empilement, un absorbeur d'aluminium de 250 µm d'épaisseur a été disposé devant le détecteur. Le taux de comptage est d'environ 500 impulsions par seconde pour une intensité de protons incidents de quelques nano-ampères. Dans ces conditions, la durée d'une mesure est de l'ordre de 10 min.

Le traitement numérique des spectres (soustraction du bruit de fond — essentiellement dû au rayonnement de freinage des électrons secondaires —, décomposition en pics élémentaires) a été effectué sur l'ordinateur IBM 370-138 de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay avec le programme SAMPO. Comme tous les éléments présents dans la matière sont mis en évidence, on peut imposer lors du calcul que la somme des concentrations élémentaires soit de 100 % : la mesure du nombre de protons incidents est donc inutile, et il est possible de déterminer les concentrations élémentaires en tenant compte du ralentissement des protons dans le matériau (c'est-à-dire la production des raies X le long du parcours) et de l'absorption des X dans la matrice. Ce calcul est réalisé par le programme de Lagarde [8] après avoir évalué les effets des empilements, des raies parasites d'échappement etc... dans les spectres expérimentaux. L'utilisation de standard est inutile, mais l'analyse d'un échantillon de bronze de composition connue, fourni par le Laboratoire de Recherche des Musées de France (Louvre, Paris), a permis le contrôle et la calibration de l'expérience.

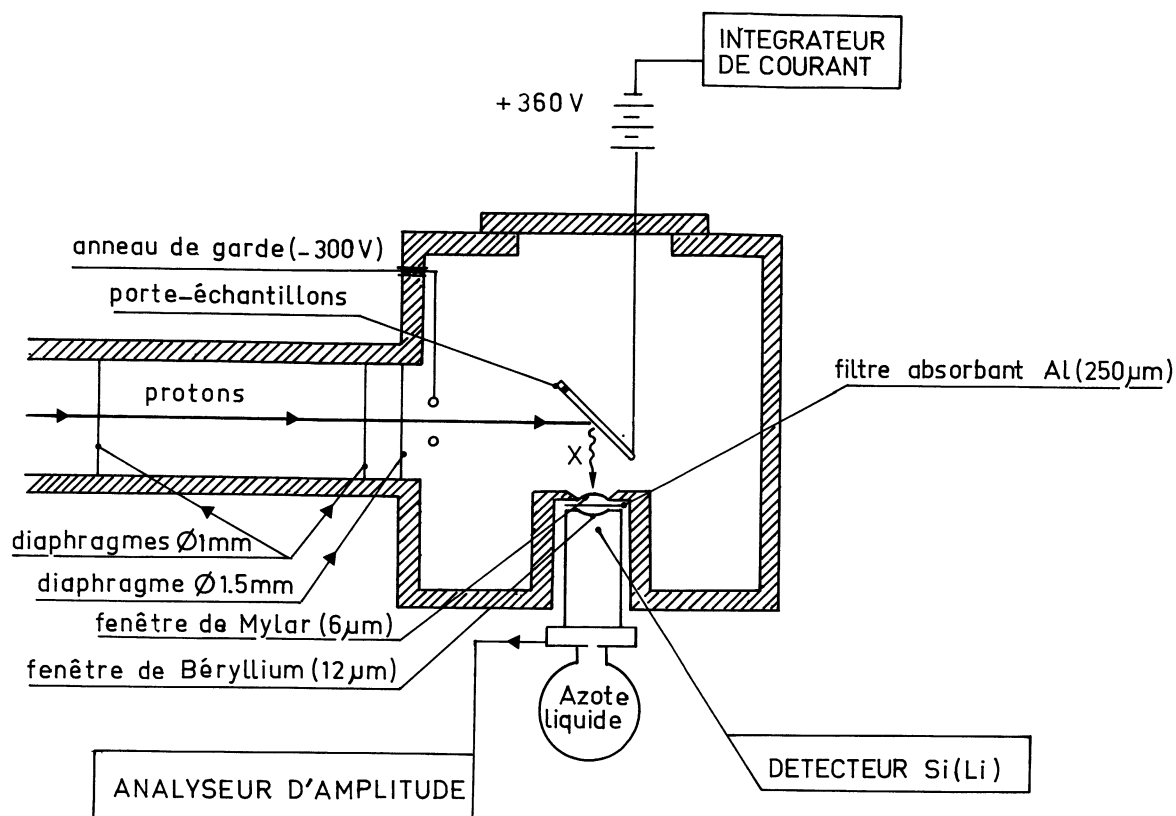
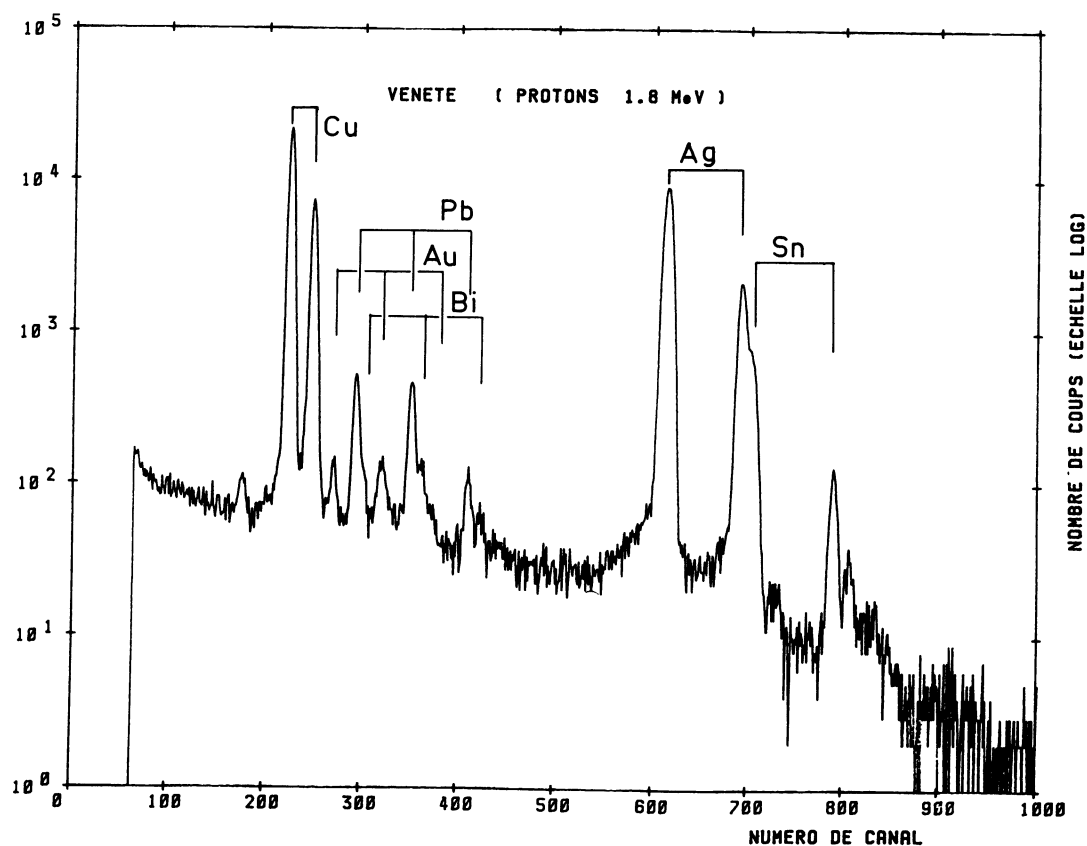


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

[Experimental set-up.]

Fig. 2. — Spectre typique des raies X émises par bombardement d'une pièce vénète par des protons de 1,8 MeV (absorbeur Al $250\mu\text{m}$).

[Typical X-rays spectrum of « Venete » coins, induced by 1.8 MeV protons.]

4. Résultats.

a) Pour les pièces hammadites, les résultats des analyses effectuées par la méthode PIXE sont comparés (Tab. I) à ceux obtenus avec la microsonde associée au MEB de l'Ecole Centrale de Paris, pour les trois éléments majeurs de l'alliage : cuivre, argent, plomb.

Tableau I. — *Composition en éléments majeurs, déterminée par MEB et PIXE, de trois pièces hammadites. Les teneurs moyennes (M) et les écarts standard (σ) sont également donnés pour un lot de 21 pièces.*

[Major element composition of three Hammadit coins determined by PIXE and scanning electron microscopy. Mean value (M) and standard deviations (σ) for a group of 21 coins.]

	N° échantillon	1	21	51	M (σ)
MEB	Cu	87,9	85,4	87,6	87,55 (1,78)
	Ag	8,9	8,7	9,7	10,92 (2,34)
	Pb	3,2	5,9	2,7	2,43 (3,1)
PIXE	Cu	84,9	86,0	87,9	
	Ag	10,9	11,68	12,11	
	Pb	6,58	3,42	0,76	

b) Les résultats relatifs aux potins (pièces gauloises) sont présentés sur la figure 3 et le tableau II. Sur la figure 3, qui rend compte d'analyses effectuées sur une même pièce, nous avons reporté d'une part les résultats obtenus en différents points d'une coupe transversale et sur une des faces, en PIXE, d'autre part les résultats de l'analyse par activation neutronique. Le tableau II rassemble les résultats des analy-

Tableau II. — *Compositions de trois pièces gauloises déterminée par PIXE et AAN.*

[Chemical composition of three Gallic coins obtained by PIXE and by neutron activation techniques.]

		Sn	Cu	Sb	As	Pb
W148	PIXE	41,4	44,6	0,35	0,23	11,3
	AAN	34,0	58,7	0,17	0,06	
W149	PIXE	12,6	72,0	0,16	0,15	13,0
	AAN	27,0	66,7	0,16	0,05	
W150	PIXE	33,0	50,0	0,41	0,50	13,8
	AAN	14,7	49,4	0,10	0,17	

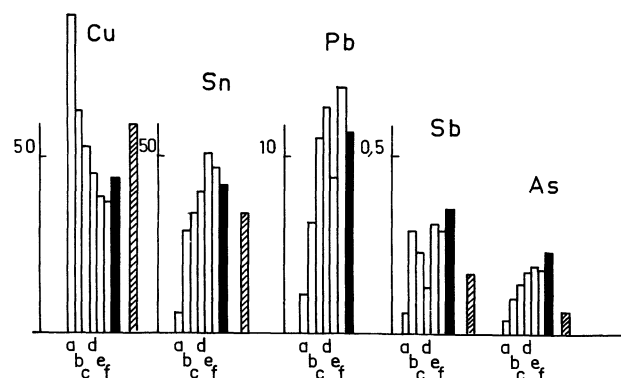


Fig. 3. — Composition de la pièce W148 (gauloise) déterminée par PIXE en différents points d'une coupe (barres blanches de a à f), sur une face (barres sombres) et par AAN (barres hachurées).

[Chemical composition of W148 Gallic coin determined by PIXE at different points of a cross section (white bar from a to f), on a surface (black bar) and by neutron activation (hatched bar).]

ses effectuées sur trois pièces différentes, aussi bien par PIXE que par AAN.

c) En ce qui concerne les pièces vénètes, l'ensemble des résultats pour les quatre éléments majeurs : cuivre, argent, étain, or, obtenus par PIXE et par les deux méthodes d'analyse par activation neutronique sont reproduits figure 4. Les mesures réalisées à partir de l'activation par neutrons de réacteur (AAN) ont été faites au Laboratoire Pierre Sûe à Saclay (Groupe d'Archéologie Nucléaire Orsay-Saclay [9, 10] ; les analyses par neutrons rapides ont été faites par Elayi *et al.* [11] au Centre d'Etudes Nucléaires de Bruyères Le Châtel.

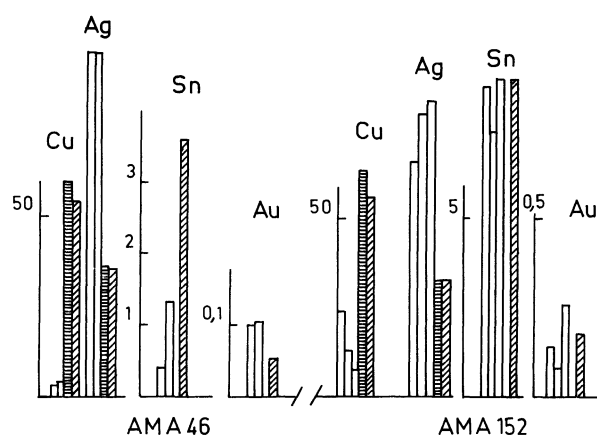


Fig. 4. — Composition des pièces AMA46 et 152 (vénètes) déterminée par PIXE (barres blanches), par AAN (barres rayées) et avec des neutrons de 14 MeV pour l'argent (barres hachurées).

[Chemical composition of « Venete » coins (AMA46 and 152) determined by PIXE (white bar), by slow neutron activation (striped bar), by fast neutron activation (hatched bar).]

5. Discussion.

L'analyse par activation neutronique est une analyse globale des échantillons, du fait des très grands parcours des neutrons. En revanche, PIXE est une analyse de surface. A titre d'exemple, rappelons que le parcours des protons de 2 MeV dans le cuivre est de 19 μm seulement, et que, de plus, les raies X émises par le cuivre sont fortement absorbées par celui-ci (transmission de 58 % pour une épaisseur de 19 μm de cuivre). Dans la microsonde électronique du MEB, le parcours des électrons incidents est encore plus faible : quelques micromètres seulement, en fonction de la tension d'accélération.

On constate que les analyses de surface par PIXE et par MEB donnent des résultats très concordants pour les éléments majeurs (Tab. I). En revanche, la comparaison des résultats d'une analyse de surface avec ceux d'une analyse de volume (AAN) montre des différences qui peuvent être importantes pour une même pièce. D'où la constatation d'une variation de la concentration entre le centre et la surface, ce que confirme par exemple l'analyse ponctuelle au MEB sur les potins (la concentration en étain pouvant doubler en certains points de la surface). De même, les teneurs en argent des pièces vénètes, déterminées par PIXE en plusieurs points de la surface sont environ deux fois plus importantes que celles définies en activation par neutrons rapides ou lents. On doit noter que les résultats de ces deux méthodes d'activation sont remarquablement cohé-

rents. Rousset [6, 10] explique ces différences par les effets thermomécaniques produits lors de la frappe (blanchiment). Ces effets, mis en évidence par différentes techniques [1], peuvent jouer sur des épaisseurs atteignant 200 μm environ.

En ce qui concerne les potins, produits d'un travail métallurgique différent (coulée et non frappe), une autre explication est nécessaire : l'alliage étant composé de deux phases (phase eutectoïde α et α - δ , la première étant plus riche en cuivre), les variations de température au moment de la coulée (refroidissement dans le creuset au cours du remplissage des moules, contact contre leurs parois...) provoquent localement des concentrations préférentielles d'une phase par rapport à l'autre. De plus, la corrosion intervient à son tour pour modifier les caractéristiques de la surface : cette altération varie beaucoup d'un échantillon à l'autre, mais peut affecter une partie importante du volume. Plus la pièce est petite, plus l'hétérogénéité sera grande et plus la composition du cœur sera différente de la composition globale révélée en AAN. Ceci est illustré par la figure 5 avec la photographie d'une coupe observée au microscope optique. On constate que la zone corrodée représente environ le tiers de la section.

Les analyses de la composition chimique des pièces permettent également d'atteindre un autre type d'information donné par le degré d'homogénéité et d'hétérogénéité des alliages élaborés. La composition des pièces vénètes varie peu d'un point

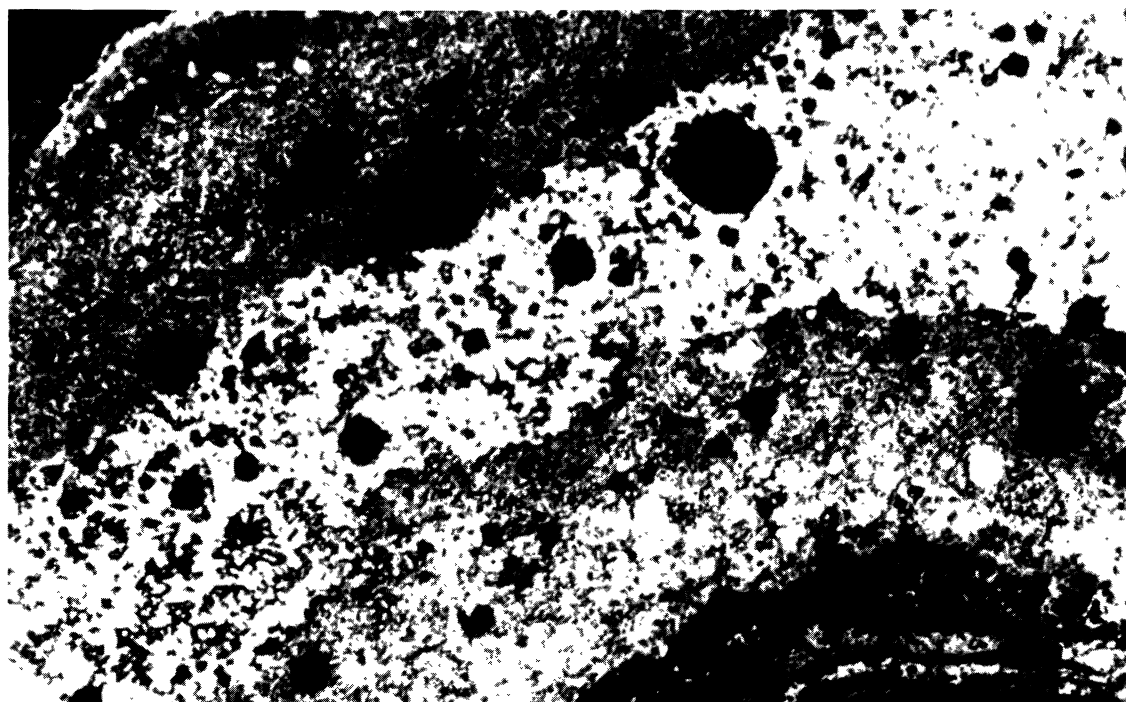


Fig. 5. — Photographie d'une coupe de pièce gauloise, prise au microscope optique.

[Optical microscope picture of a Gallic coin cross section.]

à un autre, que ce soit à cœur ou en surface, et l'homogénéité du matériau confirme le soin apporté à son élaboration. En revanche, les potins, de très faible valeur marchande, révèlent une technologie grossière très en deçà de ce que l'on était capable de faire à cette époque, ce qui démontre le caractère fiduciaire de ces pièces. Par exemple, l'observation visuelle faite sur une coupe d'un des potins, confirmée par l'analyse locale réalisée en PIXE (Fig. 3) montre la présence de cuivre presque pur au centre de la pièce. La coulée de l'alliage a donc été faite à température trop basse et après un brassage insuffisant. Pour étudier ce type d'hétérogénéité, il est possible, si nécessaire, de ramener la taille du faisceau de protons — couramment de quelques millimètres — à quelques dizaines de micromètres.

De même Laïly [12] a observé que les pièces algériennes provenaient de différents lots de monnaies romaines plus anciennes, retaillées puis rebrapées ultérieurement par les tribus maghrébines. L'observation visuelle de ces pièces montre que ce remodelage a été fait de façon hâtive et peu soignée (époque troublée par le siège qui a précédé la destruction de la ville) ; alors que l'alliage de base, tout en étant assez simple de composition, est remarquablement homogène (Tab. I).

Il faut noter que, pour ce type d'étude, l'utilisation de différentes techniques d'analyse s'avère particulièrement intéressant. Cela permet d'améliorer la précision des mesures et de mettre à profit leur aspect complémentaire : par exemple, l'analyse globale obtenue par AAN, comparée à l'analyse superficielle PIXE. En outre une technique, sensible à certains éléments, peut s'avérer inefficace pour d'autres : ainsi le plomb, qui intervient souvent en tant qu'impureté dans la composition des alliages monétaires anciens, est bien détecté par PIXE et ne l'est pas par AAN. Cependant, un simple examen au microscope optique (Fig. 5) montre la présence de nodules de ce métal (taches sombres), qui n'ont pu se mélanger à l'alliage cuivre étain (pour des teneurs supérieures à 5 %, le plomb n'est plus miscible dans un tel alliage).

Enfin, rappelons que l'analyse PIXE est une méthode multiélémentaire bien adaptée à la détermination des éléments de la table périodique, à l'exception des plus légers ($Z < 10$). Elle autorise à travailler sur des prélèvements infimes, puisque des quantités aussi faibles que 10^{-10} g de matière peuvent être détectées. Sur des cibles massives, elle permet la détermination de teneurs au niveau de quelques dizaines de microgrammes par gramme de matière. L'activation neutronique, analyse de volume, d'une meilleure sensibilité, ne couvre pas cependant l'ensemble des éléments et nécessite un temps d'analyse beaucoup plus long. Dans certains cas (forte présence d'argent notamment), elle peut laisser les pièces fortement radioactives pour une durée

très longue, interdisant ainsi toute manipulation ou exposition. Notons également que la microsonde électronique associée au MEB permet de coupler une observation visuelle à très fort grossissement à une analyse élémentaire. En revanche, sa sensibilité, limitée à environ 0,1 %, ne permet pas l'étude des éléments traces.

Quant à la fluorescence X, elle représente souvent un outil bien approprié. Mais les appareils classiques délivrent des faisceaux plus larges ; leur technique est mieux appropriée à l'étude des éléments lourds ($Z > 55$) : contrairement au PIXE, les sections efficaces d'ionisation croissent avec le numéro atomique, si bien que l'analyse des éléments plus légers nécessite des temps longs. Elle ne peut donc, pas plus que les autres méthodes, être considérée comme un outil universel.

6. Conclusion.

Nous avons montré que la méthode PIXE permet d'obtenir des informations quantitatives sur tous les éléments présents dans les pièces de monnaie anciennes ; elle est rapide (quelques minutes par mesure), simple à mettre en œuvre. Mais si elle est satisfaisante sur le plan de la technique d'analyse elle-même, on rencontre des difficultés dans son application à l'archéologie, notamment si les échantillons sont très corrodés (ce qui est également vrai avec l'analyse par activation neutronique). Par contre PIXE est un bon outil pour étudier les variations locales de composition induites aussi bien par la corrosion que par le procédé de fabrication (ségrégation).

L'emploi d'un accélérateur peut sembler un peu lourd, mais il faut souligner qu'un tel appareillage permet également d'autres techniques d'analyses (réactions nucléaires, RBS, canalisation etc...) qui apportent d'autres informations pour des matériaux tels céramiques, obsidiennes, marbres... Ceci explique que des musées, des groupes d'archéologie commencent à participer à l'achat de tels accélérateurs.

Le choix de la technique la plus appropriée doit être définie en fonction du problème posé par l'archéologue lui-même et l'ensemble de nos résultats est en cours d'exploitation par les divers groupes de chercheurs [5, 9, 10, 12] qui nous ont fourni les échantillons.

Remerciements.

Nous souhaitons remercier P. A. Laïly pour nous avoir incités à effectuer cette étude et pour les nombreuses informations qu'il nous a transmises ainsi que A. de Chateau-Thierry qui a largement contribué à la réalisation de ce travail pour ses conseils et les discussions qu'il a animées.

Bibliographie

- [1] BIRD, J. R., DUERDEN, P., CLAYTON, E., WILSON, D. J., FINK, D., *Nucl. Sci. Appl.* **1** (1983) 357.
 - [2] BARRANDON, J. N., *J. Radioanal. Chem.* **55** (1980) 317.
 - [3] JOHANSSON, S. A. E., JOHANSSON, T. B., *Nucl. Instrum. Methods* **137** (1976) 473 ;
MITCHELL, I. V., BARFOOT, K. M., *Nucl. Sci. Appl.* **1** (1981) 101.
 - [4] LAÏLY, P. A., Etudes et Recherches sur un trésor de 6 213 fais de la Qu'ala de Hammad (Alger) à paraître.
 - [5] TARRATS-SAUGNAC, A., Contribution aux « Mélanges offerts au Docteur Colbert de Beaulieu » (Le Léopard d'or, Paris) 1987.
 - [6] ROUSSET, M., Thèse, Université Paris VI (1985).
 - [7] FRONTIER, J. P., Thèse de doctorat d'université, Université Paris XI (1987) et rapport CEA-R5401 (1987).
 - [8] LAGARDE, G. *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods* **205** (1983) 545.
 - [9] GRUEL, K., Le Trésor de Trébry, (Les Belles Lettres, Paris) 1981.
 - [10] ROUSSET, M., FÉDOROFF, M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **92** (1985) 159.
 - [11] ELAYI, A. G. *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **90** (1985) 113.
 - [12] LAÏLY, P. A., BRISSAUD, I., FRONTIER, J. P., JEHANNO, C. A., Ministère de la Culture (Alger) à paraître.
-